

070795-0013



**Brief Explanation of Japanese Patent Laid Open No. SHO 55-126905**

Date of publication of application: 01.10.1980

Int.Cl: H 01 B 3/44

C 08 F 14/18

Application number: 54-34365

Date of filing: 26.03.1979

Applicant: Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.

Inventor: Takeshi YAMADA

Toshinobu UEDA

Toyoki KITAYAMA

Title of the invention

Ferroelectric Polymer material

**Claims**

A ferroelectric polymer material comprising a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, which contains 80 to 30 mol% of vinylidene fluoride and 20 to 70 mol% of trifluoroethylene.

**Abstract**

Copolymerization of vinylidene fluoride and trifluoroethylene according to the present invention is performed by a usual manner. For instance, vinylidene fluoride and trifluoroethylene are enclosed with a pressure container and polymerized by using 3,5,6-trichloroperfluorohexanoyl-peroxide as a peroxide of polymerization initiator and trifluorotrichloroethane as a solvent. The resulting copolymer is soluble in acetone or dimethylformamide. A thin film can be obtained from the copolymer by thermal pressing. A thin film is also obtained by dissolving the copolymer in acetone to make a solution, pouring it on a glass board and evaporating the acetone.

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—126905

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 B 3/44  
C 08 F 14/18

識別記号

庁内整理番号  
6574—5E  
7102—4J

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月 1 日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ 高分子強誘電体材料

⑯ 特 願 昭54—34365  
⑰ 出 願 昭54(1979) 3 月26日  
⑱ 発 明 者 山田武  
茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内  
⑲ 発 明 者 上田利信  
茨城県那珂郡東海村大字白方字

⑱ 発 明 者 北山豊樹  
茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内  
⑲ 出 願 人 日本電信電話公社  
⑳ 指定代理人 日本電信電話公社武蔵野電気通  
信研究所情報特許部長



明 細 書

1. 発明の名称

高分子強誘電体材料

2. 特許請求の範囲

フッ化ビニリデン80～30モル％、3・フッ化エチレン20～70モル％を含むフッ化ビニリデン—3・フッ化エチレン共重合体からなる高分子強誘電体材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフッ化ビニリデン80～30モル％、3・フッ化エチレン20～70モル％を含むフッ化ビニリデン—3・フッ化エチレン共重合体からなる高分子強誘電体材料に関するものである。

従来メモリ材料として強磁性材料及び強誘電体材料が知られている。強誘電体メモリ材料は電界によつて残留分極を与えることにより書き込みし、光または熱による焦電効果を利用して読み出すものである。従来強誘電体メモリ材料として強誘

電体セラミックスがある。しかしながら強誘電体セラミックスは書き込みのため電界を小さくし、読み出しのために熱容量を小さくするためセラミックス材料の板厚を薄くする必要がある。その結果、板厚を薄くすることにより強誘電体セラミックスは割れ易くなる。可塑性の高分子材料として、たとえばポリフッ化ビニリデンは延伸することにより強誘電性を示すことが知られている。ポリフッ化ビニリデン薄膜が強誘電性を示すためには薄膜の延伸処理が重要な工程であり、さらに延伸処理によらないでその他の方法によりたとえば強誘電性を有するポリフッ化ビニリデン結晶性を得るためにまず熔融成形で得られたα型のポリフッ化ビニリデンを融点近傍で等温結晶化する方法や極性の強い溶媒より成膜する方法が知られている。これらの方法はいずれもα型結晶構造よりβ型結晶構造のポリフッ化ビニリデンにするものであつて、β型結晶構造のポリフッ化ビニリデンは熔融工程により再びα型結晶構造のポリフッ化ビニリデンに移行するため、この重合体に熱圧着をほどこすと

か、形状変化を与えるために加熱することは望ましいことではない。特公昭50-29/59号によればフッ化ビニリデンと4-フッ化エチレンとの共重合体薄膜およびフッ化ビニリデンと塩化-3-フッ化エチレンとの共重合体薄膜についてその圧電常数が開示されている。公開特許公報第3-26995号によれば、3-フッ化エチレン-フッ化ビニリデン共重合体がポリフッ化ビニリデンに比べてその誘電率が飛躍的に向上することと、さらにその共重合体薄膜においてフッ化ビニリデンに対して3-フッ化エチレン含有比が5〜90モル多、とくに15〜80モル多のときに高い圧電常数を示すことが開示されている。

本発明は従来知られている $\beta$ 型結晶構造のポリフッ化ビニリデンと異なるフッ化ビニリデンと3-フッ化ビニリデンとの共重合体において、その共重合比を変化させることによりその共重合体薄膜が角形比のよい高分子強誘電体メモリ材料を提供するものである。

本発明のフッ化ビニリデンと3-フッ化エチレ

- 3 -

ンとの共重合は通常の方法で行うことができる。たとえば、重合開始剤の過酸化合物として3,5,6-トリクロロパーフルオロヘキサノイルパーオキサイド、溶剤としてトリフルオロトリクロロエタンを使用し、耐圧容器中にフッ化ビニリデンと3-フッ化エチレンとをそれぞれ封入してのち重合を行う。フッ化ビニリデンに対して3-フッ化エチレンのモル多を変化させて共重合比の異なるフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体を得る。得られた共重合体はアセトン、ジメチルホルムアミドに可溶である。共重合体はジメチルアミド溶液(100cc/g)として、35℃の粘度測定によりその極限粘度が求められる。本発明のフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体は200℃、50kg/cm<sup>2</sup>の成型条件の下で熱プレスすることにより薄膜を得ることができる。またフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体を150℃にてロールにより混練した後、熱プレスすることにより薄膜を得ることができる。また、フッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体

- 4 -

はアセトンに溶解しそののち、ガラス板上に流し出し、徐々に溶剤のアセトンを蒸発させることにより薄膜を得ることができる。

本発明のフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体薄膜は、キャパシタンスブリッジを用いて10Hz、1KHz、10KHzにおいて、比誘電率( $\epsilon/\epsilon_0$ )の温度依存性が検討され、さらに本発明のフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体薄膜について電場Eと分極Pとの関係をソーヤ、タワ-の回路を用いて検討しP-Eヒステリシスを検討した。本発明のフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体薄膜のP-Eヒステリシスを画く共重合体と画かない共重合体についてX線回折により結晶構造を検討した。P-Eヒステリシス曲線より残留分極(P<sub>r</sub>)、および抗電場(E<sub>c</sub>)が求められた。本発明の角形比の良いフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン共重合体薄膜はフッ化ビニリデンに対して、3-フッ化エチレンのモル多は20〜70モル多であり、さらに好ましいモル多は35〜55モル多である。3-

フッ化エチレンのモル多が20多以下ではP-Eヒステリシス曲線が得られない。3-フッ化エチレン/100多の重合体においてはP-Eヒステリシス曲線は示されない。3-フッ化エチレン70多以上の共重合体薄膜ではP-Eヒステリシス曲線を示さない。

フッ化ビニリデン/100多の重合体については $\beta$ 型結晶について残留分極(P<sub>r</sub>)1.5 μC/cm<sup>2</sup>(M. Tamura, K. Ogasawara, N. Uno, S. Hagiwara, J. Appl. Phys. 45, 3768(1974))の値が報告されている。

#### 実施例1

通常の方法により得られたフッ化ビニリデン-3-フッ化エチレン(63:37モル多比)共重合体の極限粘度 $\eta$ は5.95であつた。この共重合体の示差熱分析の結果を図1図に示す。60℃付近に転移点を示す吸熱ピークが存在し、160℃近傍に融点を示す吸熱ピークが存在する。

比誘電率( $\epsilon/\epsilon_0$ )の温度特性を図2図に示す。

- 5 -

この転移点近傍(60℃)での $\epsilon'/\epsilon_0$ の値は50の値を示す。高分子共重合体としては高い誘電率を示している。このフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体を200℃、50 kg/cm<sup>2</sup>の条件で熱プレスを行い、100 μmの薄膜を得た。角形比の良いP-Eヒステリシス曲線を第3図に示す。その残留分極(P<sub>r</sub>)は、3.9 μC/cm<sup>2</sup>、抗電場(E<sub>c</sub>)は4.5 KV/mm、損失は1.2%であつた。残留分極の温度依存性より求めた相転移点は70℃であつた。

このフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体を150℃でロール混練したのち熱プレスにより200 μmの薄膜を得て、P-Eヒステリシス曲線を測定した。その残留分極は3.5 μC/cm<sup>2</sup>、抗電場(E<sub>c</sub>)は4.0 KV/mm、損失は1.2%であつた。

このフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体1gを50ccのアセトンに溶解して溶液をつくり、この溶液をガラス板上に流し乾々にアセトンを蒸発して厚50 μmの薄膜を得た。このも

のP-Eヒステリシス曲線より求めた残留分極(P<sub>r</sub>)は2.5 μC/cm<sup>2</sup>、抗電場(E<sub>c</sub>)は3.2 KV/mm、損失は2.2%であつた。

#### 実施例2

通常の方法により共重合して得たフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン(5/49モル%比)共重合体の極限粘度(η)は2.7であつた。200℃、50 kg/cm<sup>2</sup>の条件で熱プレスして薄膜を得た。この共重合体薄膜のP-Eヒステリシス曲線を第4図に示す。その残留分極(P<sub>r</sub>)は2.5 μC/cm<sup>2</sup>、抗電場(E<sub>c</sub>)は2.0 KV/mm、損失は1.5%であり、残留分極の温度依存性より求めた相転移点は70℃であつた。このダブルヒステリシス曲線の発生する理由について充分に検討されていないが結晶構造によるものと考えられる。

この共重合体薄膜の4倍に延伸処理したP-Eヒステリシス曲線を第5図に示す。その残留分極(P<sub>r</sub>)は1.3 μC/cm<sup>2</sup>、抗電場(E<sub>c</sub>)は1.9 KV/mm、損失は1.9%であり、残留分極の温度依存

- 8 -

性より求めた相転移点は70℃であつた。延伸処理として、延伸処理の行わない薄膜を○印で、4倍に延伸処理した薄膜を●印で、7倍に延伸処理した薄膜を●印によつてそれぞれ示した残留分極の温度依存性を第6図に示す。これらはいずれも70℃において残留分極が失われ、強誘電相より常誘電相への転移を示している。

#### 実施例3

通常の方法により共重合したフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン(72/28モル%比)共重合体を200℃、50 kg/cm<sup>2</sup>の条件で熱プレスして薄膜を得た。この薄膜はP-Eヒステリシス曲線をえがき、相転移点120℃であつた。

#### 実施例4

通常の方法により共重合したフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン(82/18モル%比)共重合体は未延伸処理ではP-Eヒステリシス曲線は得られなかつた。この薄膜を60℃で3倍に延伸処理をしたときのみP-Eヒステリシス曲線

が得られた。実施例4の未延伸試料のX線回折図と実施例2のそれとを第7図に示す。

#### 実施例5

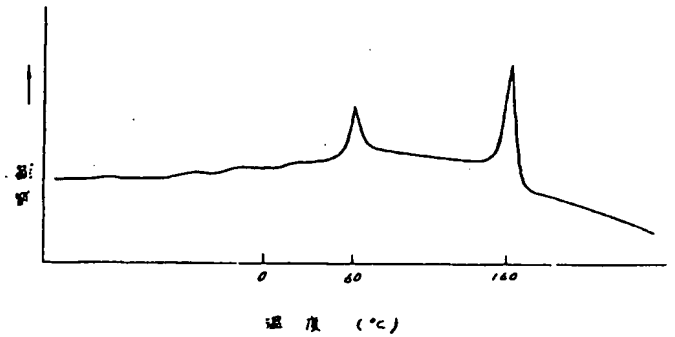
通常の方法により共重合したフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン(13/87モル%比)共重合体薄膜はP-Eヒステリシス曲線は得られなかつた。

以上説明したように本発明により得られたフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体は角形比のよい強誘電体メモリ材料として使用することが可能である。本発明のフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体強誘電体材料は種々なP-Eヒステリシス曲線を有する材料を提供するものであり、さらに強誘電相から常誘電相への相転移点を有しているためメモリの消却が容易である。本発明のフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体強誘電体材料はコンデンサ、温度センサーとして使用できる。

- 10 -

## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体(63:37モル比)の示差熱分析図、第2図は同じく比誘電率の温度特性、第3図は同じくP-Eヒステリシス曲線、第4図は本発明のフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体(31:49モル比)のP-Eヒステリシス曲線、第5図は同じく延伸処理した試料のP-Eヒステリシス曲線、第6図は同じく残留分極の温度依存性を示す図、第7図はフッ化ビニリデン-3・フッ化エチレン共重合体の(実施例2と実施例4)のX線回折図である。



第1図

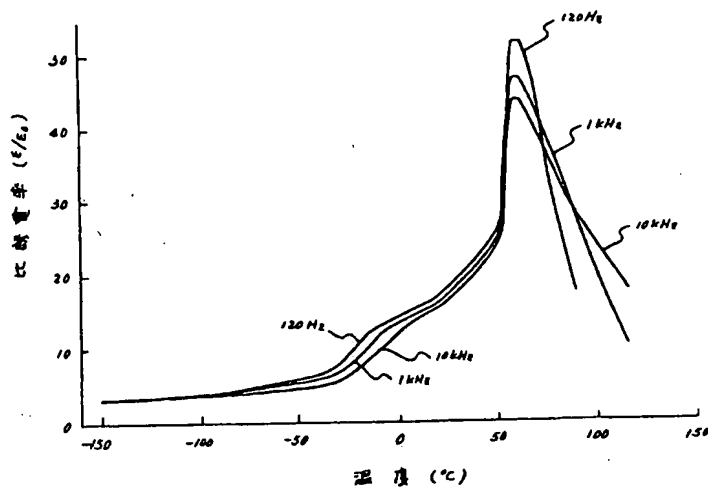
特許出願人指定代理人

日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所

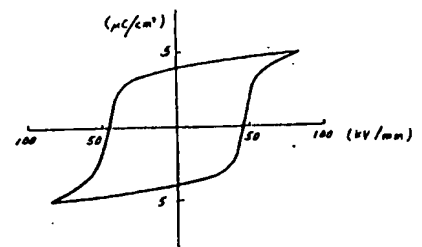
情報特許部長 近藤 貞



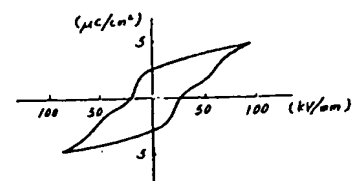
- 11 -



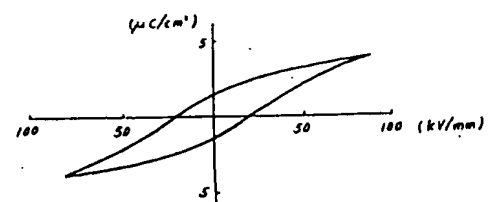
第2図



第3図



第4図



第5図

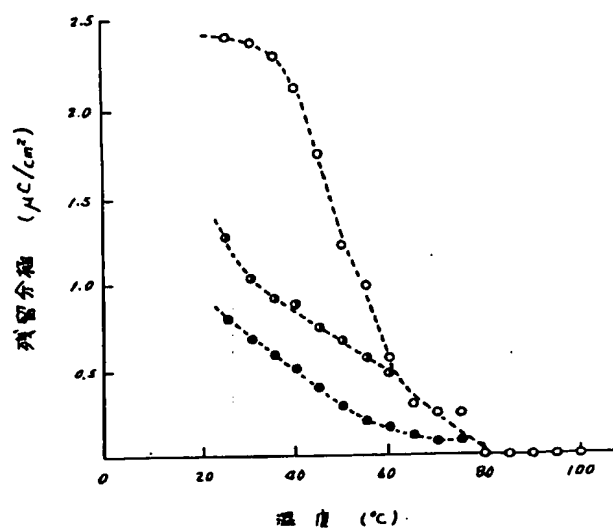


図 6

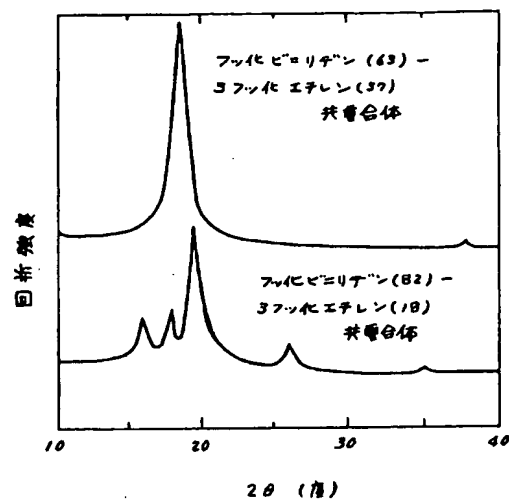


図 7